

明 細 書

六価クロムに汚染された土壌・地下水、及び底質の浄化剤と浄化方法 技術分野

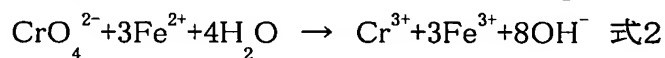
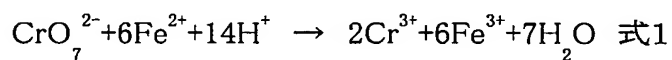
- [0001] 本発明は、六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質を浄化するための浄化剤及び浄化方法に関する。

背景技術

- [0002] 六価クロムは、電気めっき、塗料製造、なめしなどの多くの工業で使用されている。これらの工業から発生する廃棄物は、しばしば保存容器や配管から漏れて地下に浸透する。六価クロムは、人体にとって強力な発癌剤として作用する物質であり、クロム酸及び重クロム酸として水に溶解して地下水及び土壌を汚染し、深刻な環境問題を引き起こす。
- [0003] 六価クロムにより汚染された土壌や地下水を復元する技術として、掘削除去、固形化・不溶化、封じ込めが一般的である。原位置において汚染を浄化する技術としては、過マンガン酸塩、オゾン、次亜塩素酸、過酸化水素などの酸化剤を注入する方法（例えば、特許文献1参照）、土壌をクエン酸または酒石酸水溶液により処理して有害重金属を除去する方法（例えば、特許文献2参照）、植物に重金属を吸収・蓄積して土壌から汚染物を除去するファイトレメディエーションと呼ばれる方法（例えば、特許文献3参照）などが開示されている。
- [0004] また、六価クロムを還元して水に不溶な三価クロムとして浄化する技術も、原位置での浄化が可能なこと、低コストであることなどから有望である。この方法において六価クロムは、いったん三価クロム（水酸化クロム）に還元されると、土壌粒子によりろ過されて地下水から除去される。
- [0005] 様々な化学物質及び微生物活性剤が土壌及び地下水中の六価クロムの還元に使用される。その中でも0価の鉄（以下、鉄(0)と称する）は、六価クロムを三価クロムに還元する効果が最も高い物質のひとつであり、六価クロムによる汚染の浄化の分野において還元剤として種々の用途に利用されている。
- [0006] 特許文献4には、地中に鉄粉を吹き込み、鉄粉の分散層を形成して通過した地下水

を浄化する方法が記載されている。特許文献5には、透過型反応壁の還元剤として鉄を利用し、反応壁を通過した地下水中の六価クロムを三価クロムに還元する方法が開示されている。また、汚染媒体と混合して六価クロムを還元する鉄を含む浄化剤が特許文献6に記載されている。さらに硫酸第一鉄を汚染媒体に注入もしくは混合し、六価クロムを化学的な還元反応により三価クロムとして汚染を浄化する方法が特許文献7及び特許文献8に開示されている。

- [0007] 第一鉄を還元剤とした場合、第一鉄と六価クロムの間には次の反応が生じる。下記の式2によれば、1モルの六価クロムを還元するために3モルの第一鉄が必要である。



- [0008] 自然界には、好気条件または嫌気条件において六価クロムを還元する能力を持つ微生物が存在する(例えば非特許文献1、及び非特許文献2参照)。そのうちいくつかの微生物は、六価クロムを最終電子受容体として利用してエネルギーを獲得する。こうした微生物を利用した重金属汚染の浄化技術としては、廃糖蜜あるいは食用油を浄化剤として添加することで、土着の六価クロム還元微生物に炭素及びエネルギーを供給し、六価クロムを浄化する際に生物的還元反応を利用する方法が特許文献9、特許文献10及び特許文献11に記載されている。

- [0009] 特許文献1: 日本特開2002-096057号公報
特許文献2: 日本特開平11-156338号公報
特許文献3: 日本特開2002-336837号公報
特許文献4: 日本特開2002-200478号公報
特許文献5: 米国特許第20010054588号明細書
特許文献6: 米国特許第5975798号明細書
特許文献7: 日本特開2001-121131号公報
特許文献8: 日本特開2000-202421号公報
特許文献9: 米国特許第6143177号明細書
特許文献10: 米国特許第6322700号明細書
特許文献11: 米国特許第6398960号明細書

非特許文献1: Baderら、「Aerobic reduction of hexavalent chromium in soil by indigenous Microorganisms」、Bioremediation Journal、1999、No. 3、p. 201-211

非特許文献2: Komoriら、「Factors affecting chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain H01」、Applied Microbiology and Biotechnology、1989、No.31、p.567-570

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 六価クロム汚染浄化において鉄を還元剤として利用する場合には、鉄粒子の表面が水酸化第二鉄となって反応性が低くなり、浄化効果が持続しないという問題がある。また、汚染濃度が高い場合には、六価クロムを還元するための鉄を多量に添加する必要があるが、硫酸第一鉄などの鉄化合物を地下水に多量に添加しすぎると、地下水中のpHが下がって還元反応が抑制され、三価クロムが六価クロムに酸化されるという問題がある。さらに、地下水中に酸素がある場合には、第一鉄による六価クロムの還元反応速度が遅くなるという問題もある。
- [0011] 一方、微生物活性剤を六価クロムの浄化に利用した場合の問題点として、六価クロムの濃度が極めて高く、六価クロムを還元できる土着の微生物が少ないか全くいない場合に浄化が困難になる場合がある。また、六価クロムの濃度が低い場合でも、供給された活性剤を利用して土着の微生物が増殖して六価クロムを還元できるように周囲の環境に順応するための時間が必要となり、浄化が長期間になるという問題がある。
- [0012] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、六価クロムにより汚染された土壌、地下水及び底質を効率的かつ迅速に浄化する浄化剤と、それを利用した浄化方法とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明の六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質の浄化剤は、鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、酵母エキス、不活性酵母、活性酵母、及びペプトンからなる群から選択される少なくとも一の微生物活性剤とからなることを特徴とする。
- [0014] 本発明の六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質の浄化方法は、土壌・地下水及び底質に、鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、酵母エキス、不活性酵母、

活性酵母、およびペプトンからなる群から選択される少なくとも一の微生物活性剤とを添加することによって六価クロムを三価クロムに還元することを特徴とする。

- [0015] 本発明によれば、鉄(0)及び第一鉄による化学的還元作用と併行して微生物添加剤による生物的還元作用により六価クロムを還元させることができるため、六価クロムによる汚染を効率的かつ迅速に浄化することが可能となる。
- [0016] 本発明の六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質の浄化剤及び浄化方法に使用される微生物活性剤である酵母エキス、不活性酵母、活性酵母、およびペプトンは、窒素、リン、無機物質、アミノ酸、ビタミンなど微生物が増殖する上で必須の栄養源をバランスよく含むため、六価クロム還元微生物及び鉄還元微生物あるいは好気性微生物及び条件的嫌気性微生物を増殖・活性化させる物質として有効である。
- [0017] また、酵母エキス、活性酵母、不活性酵母、およびペプトンは、その分解生成物である有機酸が六価クロム及び鉄を還元する際の電子供与体として作用するので、六価クロム又は鉄の還元を促進する物質として有効である。
- [0018] 鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と微生物活性剤からなる浄化剤を六価クロムにより汚染された土壌、地下水及び底質に添加すると、鉄(0)及び第一鉄の還元力により六価クロムが三価クロムに化学的に還元され、かつ微生物活性剤により増殖・活性化された土着の六価クロム還元微生物が六価クロムを三価クロムに生物的に還元する。
- [0019] さらに、微生物活性剤により増殖・活性化された土着の鉄還元微生物が、六価クロムの還元反応において酸化されて生成した第二鉄を第一鉄に還元し、再び六価クロムの還元剤として利用できるように再生する。
- これにより、第一鉄を還元剤として反復して利用することができるので、長期にわたり第一鉄の還元力を利用することができ、さらには鉄或いは第一鉄の使用量を抑えることが可能となる。
- [0020] また、土着の微生物が微生物活性剤により増殖・活性化された際の周囲の環境に順応するまでの期間に鉄(0)あるいは第一鉄の還元作用により六価クロムの濃度を低下させることができるので、六価クロムの還元を効率化でき、浄化に要する工期を短縮することが可能となる。

[0021] 本発明を図1及び図2に示す概念図を用いて説明する。

図1は、鉄(0)と微生物活性剤とからなる浄化剤を使用したときの概念図である。まず、汚染地域の土壌、地下水及び底質に添加された鉄は、六価クロムを難水溶性の三価クロムに還元して自身は第一鉄となり(a)、さらに六価クロムを還元して第二鉄となる(b)。

一方、鉄と同時に添加された微生物活性剤は、土着の六価クロム還元微生物が六価クロムを最終電子受容体として利用して難水溶性の三価クロムに還元する反応において(c)、六価クロム還元微生物に対して炭素源及びエネルギーの供給源(電子供与体)として作用して六価クロム還元微生物を増殖・活性化する効果を有する(d)。さらに、本微生物活性剤は、土着の鉄還元微生物にとっても、第二鉄を最終電子受容体として第一鉄に還元する反応における炭素源及びエネルギー源として作用して鉄還元微生物を増殖・活性化する(e)。この反応により生成した第一鉄は、六価クロムを三価クロムとする還元剤として再び利用可能となる(f)。つまり、上記酸化反応により鉄(0)の表面に生成した第二鉄が還元反応により第一鉄となり水に溶解するので、添加した鉄及び第一鉄の還元効果は、かなりの長期にわたって持続する。

[0022] 図2は、第一鉄と微生物活性剤とからなる浄化剤を使用したときの概念図である。第一鉄は、六価クロムを難水溶性の三価クロムに還元し、自身は第二鉄となる(a)。

一方、鉄と同時に添加された微生物活性剤は、土着の六価クロム還元微生物が六価クロムを最終電子受容体として利用して難水溶性の三価クロムに還元する反応において(b)、六価クロム還元微生物に対して炭素源及びエネルギーの供給源(電子供与体)として作用して六価クロム還元微生物を増殖・活性化する効果を有する(c)。さらに、土着の鉄還元微生物は、微生物活性剤により増殖・活性化され(d)、第二鉄を最終電子受容体として利用して第一鉄に還元する(e)。この還元反応により第一鉄は、六価クロムの還元剤として再び利用可能となり、還元剤としての効果を長期にわたり発揮する。

[0023] このように、六価クロムにより汚染された土壌、地下水及び底質などを浄化するにあたって、浄化対象に鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、酵母エキス、不活性酵母、活性酵母、及びペプトンからなる群から選択される少なくとも一の微生物活性剤とを

添加することで、六価クロムを効率よく化学的・生物的に還元することができる。さらに、微生物活性剤である酵母エキス、不活性酵母、活性酵母、及びペプトンにより鉄還元微生物を増殖・活性化させることで、添加した鉄の還元力を長期間にわたり持続させることができる。

また、微生物活性剤である酵母エキス、不活性酵母、活性酵母、及びペプトンは、好気性微生物が酸素を消費して嫌気性雰囲気を作成するための栄養源、エネルギー源として作用するため、土壌・地下水及び底質の酸素が減少し、鉄(0)及び第一鉄による六価クロムの還元反応を促進させることができる。

発明の効果

- [0024] 本発明によれば、六価クロムにより汚染された土壌、地下水及び底質を効率的かつ迅速に浄化することができ、さらには鉄の使用量を削減することができるので、低コストにて浄化することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0025] 以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明が浄化対象とする物質は、六価クロムである。汚染地域において添加された鉄或いは第一鉄は、六価クロムを化学的に還元して難水溶性の三価クロムとし、三価クロムは土壌粒子に捕捉されて地下水流から除去される。

微生物活性剤は、好気性微生物が酸素を消費して嫌気状態を作成するための栄養源、エネルギー源として作用し、さらに六価クロム還元微生物が条件的嫌気条件下において六価クロムを最終電子受容体として三価クロムへと生物的に還元するための栄養源、エネルギー源(電子供与体)となる。また、微生物活性剤は、鉄還元微生物が、六価クロムの化学的還元反応において第一鉄が酸化されて生成した第二鉄を最終電子受容体として第一鉄へと還元して再生するための栄養源、エネルギー源(電子供与体)としても作用する。

- [0026] 本実施の形態においては、実験室におけるマイクロコスム実験により汚染地域に土着の微生物群に応じた適切な微生物活性剤の種類及び含有率が決定される。マイクロコスムは、汚染地域から採取した土壌、地下水及び底質で形成される。鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、微生物活性剤とを種々の混合比率で混合し、滅菌した後に

マイクロコスムに加え、一定温度の下、マイクロコスムを培養する。無菌・嫌気条件において土及び水をマイクロコスムから定期的に採取し、六価クロム、全クロム、鉄化合物、全有機炭素量(TOC)などを公定法に従い分析する。六価クロム及び全クロムは浄化効果の確認のため、鉄化合物及びTOCについては、還元剤としての鉄及び第一鉄、酸化されて生成した第二鉄、有機化合物である微生物活性剤が残留しているかを確認するために分析する。一定期間、通常は1から2ヶ月程度の実験結果に基づき、汚染地域に最適な浄化剤の構成・配合比が決定される。

[0027] 次に実際に汚染サイトにおいて、実験により構成・配合比が決定された浄化剤を土壌、地下水及び底質に添加する。浄化剤の形態は、固体状、液体状あるいはスラリー状などのうち、汚染地域の地層などの地質や、汚染状況の調査結果に基づき決定される。浄化剤の添加方法は、水により溶液またはスラリー状にした後に重力による注入、ポンプなどの動力による加圧注入する方法等、汚染地域の地質、汚染状況に最適な方法が選択される。

[0028] 添加後、一定期間毎に土壌、地下水及び底質を採取し、六価クロム、全クロム、鉄化合物、TOCを分析する。六価クロム及び全クロムは浄化効果の確認のため、鉄化合物及びTOCは浄化剤が浄化対象範囲に十分に行き渡っているかを確認するためにそれぞれ分析する。

例えば、ある観測地点において六価クロムが残留しているにも関わらず鉄化合物あるいはTOCが減少した場合は、生分解あるいは地下水流による散逸によりその地点において鉄化合物あるいは微生物活性剤が不足しているということであり、土壌からの六価クロムの溶出により浄化対象地域において再び六価クロム濃度が増加する可能性があるので、浄化剤を再注入する必要がある。

[0029] 以下に、本発明の実施例を示し、この発明をさらに詳細かつ具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものでない。

実施例 1

[0030] 鉄(0)及び微生物活性剤を組み合わせた浄化剤を使用して六価クロムにより汚染された地下水を実験室規模で浄化した実施例を以下に示す。

六価クロムにより汚染されたサイトから地下水及び土壌を採取した。試料を1Lのガラ

ス容器に採取して冷蔵しながら実験室に運搬した。50gの土壌及び100mLの地下水を無菌条件下で200mLのガラス容器に分取した。各容器に下表に示した種々の微生物活性剤を添加して実験用の試料とした。

- [0031] 表1に記載の浄化剤を滅菌処理した後、各試料に添加して培養を開始した。ただし、試料No. 6から9の鉄(0)及び微生物活性剤を添加した試料の場合、まず鉄(0)を添加してよく混合して3週間経過後、微生物活性剤を添加した。10個の試料を培養し、培養開始から0、14、28、42、56、70、84日後に各試料の水から1つの試料につき3検体、計30検体を採取し、含まれる六価クロム濃度を日本の地下水中の六価クロムの公定分析法(JIS K0102 65. 2)に従い分析した。3検体の平均に基づく各試料の六価クロム濃度の経日変化を図3に示す。
- [0032] 図3に示したとおり、浄化剤を添加した試料における六価クロム濃度は、無添加の試料(No. 10)に比べて低くなっている。乳糖、酵母エキス、プロピオン酸カルシウム、ペプトンのみの場合、六価クロム濃度を150mg/L以下まで減少させることはできなかった。その理由として、初期の六価クロム濃度が土着の微生物にとって高く、毒性物質として作用したために分解が遅くなったと考えられる。
- [0033] 六価クロム濃度が高い場合、土着の微生物が環境に順応するために長い時間が必要となる。鉄(0)粉末のみの場合(No. 1)、初期における六価クロム濃度の減少は速いが、時間が経つにつれて減少速度が低下し、培養開始から84日間経過しても地下水の環境基準(0.05mg/L)以下までは浄化できなかった。これは、添加した鉄(0)粉末が一部の六価クロムとの反応により酸化されて反応性が失われたためと考えられる。
- [0034] 鉄(0)及び微生物活性剤を添加した場合(No. 6～9)、六価クロム濃度は、5週間で環境基準以下まで減少した。その中でも酵母エキスあるいはペプトンを添加した場合(No. 8あるいは9)が、六価クロムの濃度を減少させる効果が最も高い。この結果は、初期の六価クロムが、鉄(0)により化学的に還元されて減少し、さらに化学的還元が進んでいる間に微生物活性剤により活性化されて周囲の環境に順応した六価クロム還元微生物により還生物的に還元されたことによると考えられる。
- [0035] また、鉄(0)粉末及び微生物活性剤を組み合わせで添加した場合と微生物活性剤

単独の場合を比較すると(No.2と6、No.3と7、No.4と8、No.5と9)、鉄(0)と微生物活性剤を組み合わせで添加した場合のほうが浄化の効果が長期にわたって持続していることもわかる。以上の結果より、鉄(0)と微生物活性剤とを組み合わせで使用することにより六価クロムを効率的に還元することが可能であることが示された。

[0036] 表1 実験に使用した鉄(0)及び微生物活性剤

試料No.	浄化剤 容器1本あたりの添加量
1	鉄(0) 0.5g
2	乳糖 1.0g
3	プロピオン酸カルシウム 1.0g
4	酵母エキス 1.0g
5	ペプトン 1.0g
6	鉄(0) 0.5g + 乳糖 1.0g
7	鉄(0) 0.5g + プロピオン酸カルシウム 1.0g
8	鉄(0) 0.5g + 酵母エキス 1.0g
9	鉄(0) 0.5g + ペプトン 1.0g
10	対照(浄化剤無添加)

実施例 2

[0037] 第一鉄化合物と微生物活性剤とを組み合わせた浄化剤を使用して六価クロムにより汚染された地下水を実験室規模で浄化した実施例を以下に示す。

地下水及び土壌を六価クロムにより汚染されたサイトから採取した。試料は、ヘッドスペース(頭隙)ができないように1Lの容器に採取し、冷蔵しながら実験室に搬送した。無菌条件下において、50gの土壌と100mLの地下水を200mLの容器に分取した。各容器に下表2に示す物質を滅菌後、浄化剤として添加した。

[0038] 計11個の試料を培養し、培養開始から0、14、28、42、56、70、84日後に一つの試料につき3検体、計33検体の水を採取し、六価クロム濃度を日本の地下水中の六価クロムの公定分析法(JIS K0102 65.2)にしたがって分析した。各試料3検体の平均値に基づく六価クロム濃度の経日変化を図4に示す。

[0039] 浄化剤無添加の対照(No. 11)と比較した場合、いずれの浄化剤においても六価ク

ロムの浄化効果が現れている。微生物活性剤のみを添加した場合(No. 3から6)、六価クロムの濃度が減少傾向にあるものの、84日間の培養では六価クロムを環境基準(0.05mg/L)以下まで還元することはできなかった。このことは、微生物活性剤のみの添加により六価クロム汚染を浄化するために長い時間が必要となることを示す。

[0040] 第一鉄のみを添加した場合(No. 1)の初期における六価クロムの減少速度は速いが、微生物活性剤と組み合わせて添加すると(No. 7から10)さらに効果が高くなる。また、第一鉄のみを少量(1/6)加えた場合(No. 2)には、六価クロムを環境基準以下まで還元することはできなかった。このことは、理論上六価クロム1モルに対して第一鉄が3モル必要なことから、本実験における六価クロムを還元するために50mgの第一鉄では不足であったと考えられる。

[0041] 一方、本発明の微生物活性剤と組合わせた場合(No.7からNo.10)には、塩化第一鉄50mgで十分に効果を発揮した。以上の結果より、第一鉄と微生物活性剤とを組み合わせることで六価クロムを効率的に還元することが可能であることが示された。

なお、本実施例では塩化第一鉄を使用した。硫酸第一鉄でも、同様の効果が得られる。また、不活性酵母、或いはペプトンの代わりに活性酵母または酵母エキスをした場合にも同様の効果が得られる。

[0042] 表2 実験に使用した鉄(0)及び微生物活性剤

試料No.	浄化剤 容器1本あたりの添加量
1	塩化第一鉄 0.3g
2	塩化第一鉄 0.05g
3	蔗糖 0.3g
4	プロピオン酸カルシウム 0.3g
5	不活性乾燥酵母 0.3g
6	ペプトン 0.3g
7	塩化第一鉄 0.05g + 蔗糖 0.15g
8	塩化第一鉄 0.05g + プロピオン酸カルシウム 0.15g
9	塩化第一鉄 0.05g + 不活性乾燥酵母 0.15g
10	塩化第一鉄 0.05g + ペプトン 0.15g
11	対照 (浄化剤無添加)

実施例 3

[0043] 第一鉄化合物と微生物活性剤とを使用して、六価クロムにより土壌及び地下水が汚染されたサイトにおいてパイロット浄化試験を実施した。

まず、サイトにおいてボーリングにより土壌コアを採取し、同時に注入井戸を作成した。土壌試料を実験室に搬送し、公定法(JIS K0102 65.2)に基づき六価クロムを分析した。20kgの酵母エキス、1kgの硫酸第一鉄を15トンの水と混合し、重力により井戸から地下水に注入した。注入井戸の周囲から土壌を、注入井戸から地下水をそれぞれ採取し、六価クロムを分析し、六価クロム還元微生物及び鉄還元微生物の群数を計数した。菌群数を計数する方法を以下で説明する。

[0044] 菌群数を計数するため、無菌、嫌気条件下において採取した地下水10mLを90mLの液体培地を使用して連続希釈法により 10^8 倍に希釈する。液体培地には、鉄還元微生物(Nielsenら、2002、Applied and Environmental Microbiology、vol.68、Advance 一、p.4629-4636)または六価クロム還元微生物(Smithら、2002、Bioremediation Journal、vol.6、『Effect of Carbon and Energy Source on Chromate reduction』、p.205-215)の栄養となる物質が含まれる。希釈した地下水をバイアル瓶に入れて密栓した後、30℃で10日間培養する。培養後、バイアル瓶から地下水の試料を分取して六価クロム及び全クロムを公定法(JIS K0102 65.2)により分

析する。全クロム濃度から六価クロム濃度を減じた値を三価クロムの濃度とする。三価クロムのある試料には、六価クロム還元微生物が含まれると考えられる。六価クロム還元微生物の群数は、MPN(最確数:Most Probable Number)法(USFDA、2001、Bacteriological analytical manual on line Journal、<http://vm.cfsan.fda.gov/~ebam/bam-a2.html>)により計数する。また、鉄還元微生物の群数は、MPN法(Nielsenら、2002、Applied and Environmental Microbiology、vol.68、Advance 一、p. 4629-4636)により計数する。

[0045] 地下水中の六価クロム濃度を分析した結果を図5に、及び土壌中の六価クロム濃度を分析した結果を図6に示す。これより、浄化剤の添加により地下水中及び土壌中の六価クロムの濃度が減少し、地下水中の場合は、図5に示すように注入から28日後に定量下限(0.005mg/L)以下に、土壌中においては、図6に示すように注入から49日後に0.01mg/L以下となった。

[0046] 次に酵母エキスを含む浄化剤添加後の地下水中の還元微生物群数の変化を表3に示す。表3から微生物活性剤と第一鉄の注入により六価クロム還元微生物と鉄還元微生物の双方が初期の誘導期を経て増加していることがわかる。これより微生物活性剤が土壌及び地下水中の六価クロム汚染の浄化に寄与する微生物の増殖を促進することがわかる。注入から28日後には鉄還元微生物が死滅期に入り、42日後には六価クロム還元微生物が減少し始めた。このことは、微生物活性剤が分解され減少するためと、地下水中の第二鉄及び六価クロムが最終電子受容体として利用されて減少することによると考えられる。

上記実施例の酵母エキスの代わりにペプトンを用いても同様の結果を得た。ペプトン使用時の浄化剤添加後の地下水中の微生物群数の変化を表4に示す。

[0047] 表3 酵母エキスを含む浄化剤注入後の微生物群数の変化

注入後[日]	0	7	14	21	28	35	42	49
鉄還元微生物群数[MPN/mL]	8.2X10 ¹	3.5X10 ³	1.9X10 ⁶	8.0X10 ⁶	1.9X10 ³	9.0X10 ²	1.2X10 ²	9.0X10 ¹
六価クロム還元微生物群数[MPN/mL]	4.3X10 ¹	3.0X10 ²	2.9X10 ³	7.0X10 ⁴	8.7X10 ⁵	5.5X10 ⁶	2.9X10 ³	1.2X10 ³

[0048] 表4 ペプトンを含む浄化剤注入後の微生物群数の変化

注入後[日]	0	7	14	21	28	35	42	49
鉄還元微生物 群数[MPN/mL]	6.3X10 ³	1.4X10 ⁵	1.1X10 ⁷	8.2X10 ³	2.2X10 ³	2.3X10 ²	1.2X10 ²	2.5X10 ¹
六価クロム還元 微生物群数 [MPN/mL]	3.4X10 ³	4.6X10 ³	6.9X10 ³	1.3X10 ⁶	6.8X10 ⁵	7.2X10 ³	2.6X10 ³	1.2X10 ³

産業上の利用可能性

[0049] 六価クロムにより汚染された土壌、地下水及び底質の浄化工事に本発明に係る浄化剤を活用することができる。

図面の簡単な説明

[0050] [図1]鉄(0)及び微生物活性剤を利用した六価クロム還元システムを表す概念図である。

[図2]第一鉄及び微生物活性剤を利用した六価クロム還元システムを表す概念図である。

[図3]マイクロコスム実験における鉄を含む各種浄化剤による六価クロム浄化効果を表すグラフ図である。

[図4]マイクロコスム実験における第一鉄化合物を含む各種浄化剤による六価クロム浄化効果を表すグラフ図である。

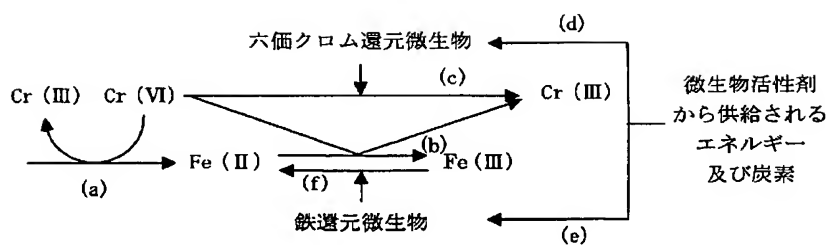
[図5]浄化剤注入による地下水中の六価クロム濃度の減少を表すグラフ図である。

[図6]浄化剤注入による土壌中の六価クロム濃度の減少を表すグラフ図である。

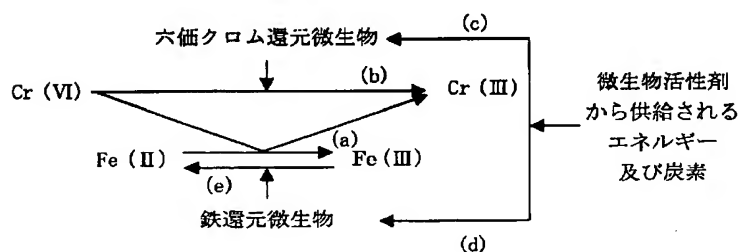
請求の範囲

- [1] 鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、酵母エキス、不活性酵母、活性酵母及びペプトンからなる群から選択される少なくとも一の微生物活性剤とからなることを特徴とする六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質の浄化剤。
- [2] 土壌・地下水及び底質に、鉄(0)及び第一鉄の少なくとも一方と、酵母エキス、不活性酵母、活性酵母及びペプトンからなる群から選択される少なくとも一の微生物活性剤とを添加することによって六価クロムを三価クロムに還元する六価クロムにより汚染された土壌・地下水及び底質の浄化方法。

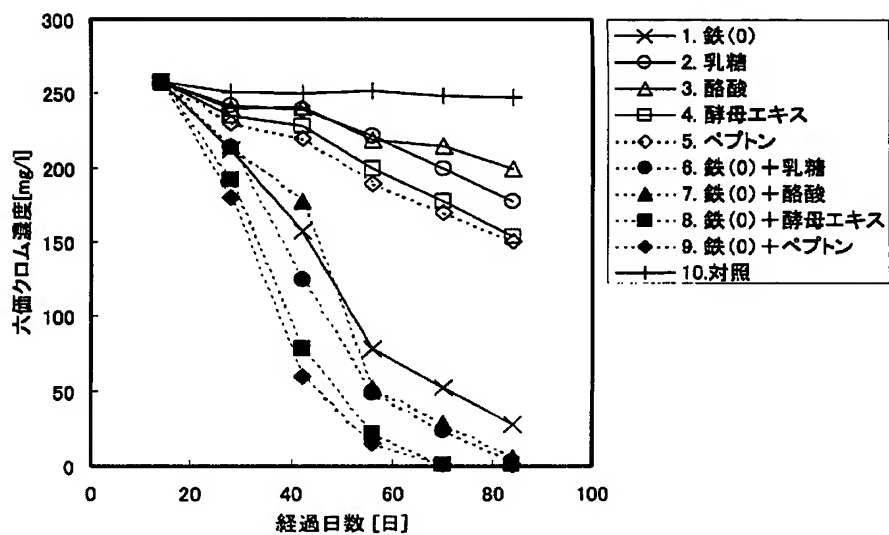
[図1]



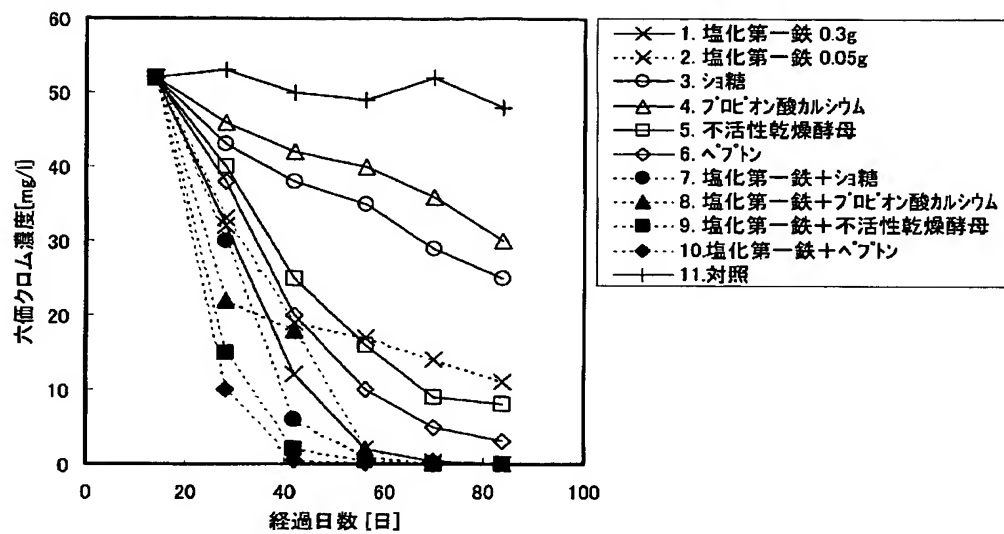
[図2]



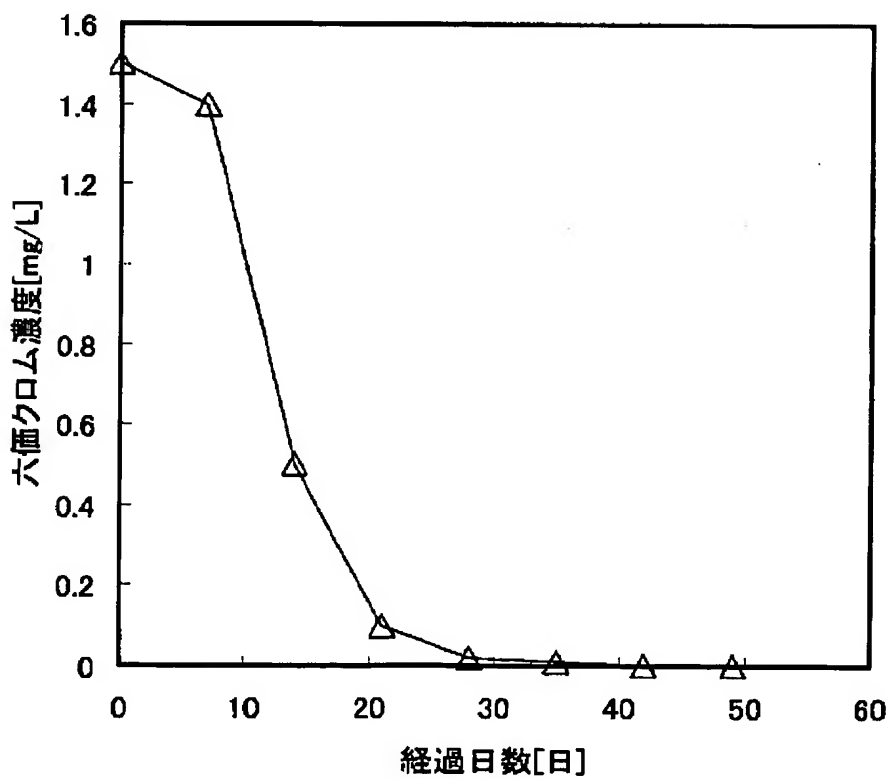
[図3]



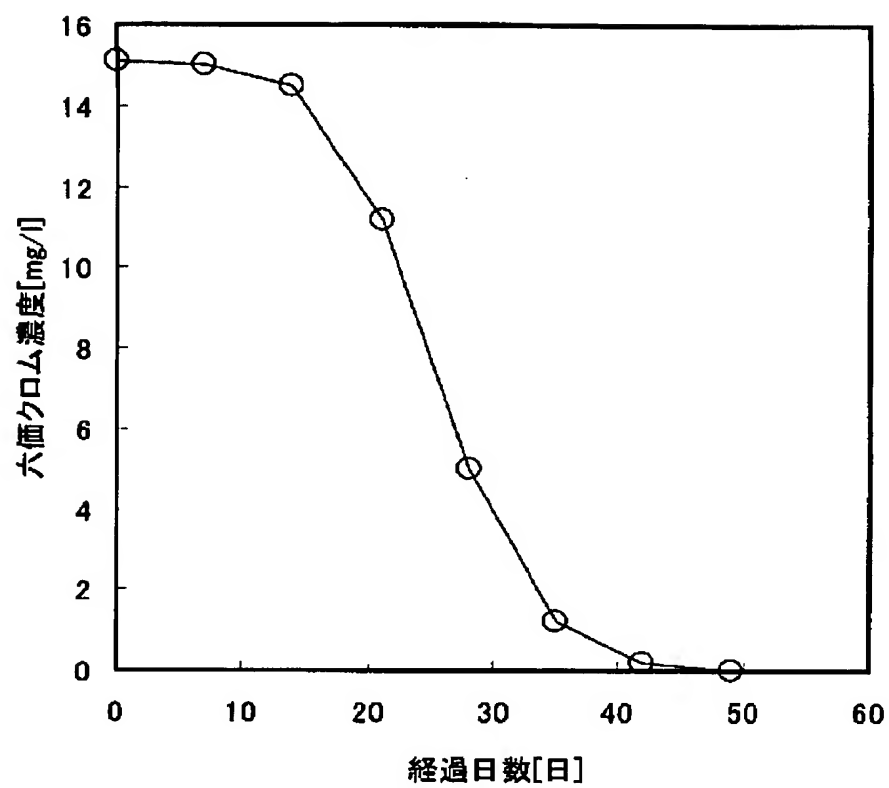
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B09C1/08, B09C1/10, C02F3/34, C02F11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B09C1/08, B09C1/10, C02F3/34, C02F11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-225449 A (Maxus Energy Corp.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0017], [0033] & UA 5562588 A & GB 2296494 A & BR 9600826 A & MX 9600682 A	1, 2
Y	JP 2003-311258 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 November, 2003 (05.11.03), Par. Nos. [0033], [0057] (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2004 (30.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B09C1/08, B09C1/10, C02F3/34, C02F11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B09C1/08, B09C1/10, C02F3/34, C02F11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-225449 A (マクサス エナジー コーポレイション) 1997. 09. 02, 請求項1, 【0001】, 【0017】, 【0033】 & UA 5562588 A & GB 2296494 A & BR 9600826 A & MX 9600682 A	1, 2
Y	J P 2003-311258 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 11. 05, 【0033】, 【0057】 (ファミリーなし)	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 勝伊

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 6431